



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C01G 37/00 (2006.01); C01B 21/48 (2006.01); C01G 1/08 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2016126005, 28.06.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.06.2016Дата регистрации:
22.12.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 28.06.2016

(45) Опубликовано: 22.12.2017 Бюл. № 36

Адрес для переписки:

620000, г. Екатеринбург, ул. Ленина, 39, а/я 612,
Шаховой Галине Николаевне

(72) Автор(ы):

Гильварг Сергей Игоревич (RU),
Жильцов Юрий Алексеевич (RU),
Пиввуев Владимир Яковлевич (RU),
Буков Владимир Алексеевич (RU),
Зырянов Евгений Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Закрытое акционерное общество
"РУССКИЙ ХРОМ 1915" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: SU 169094 A1, 11.03.1965. SU 53096
A1, 30.04.1938. SU 387933 A1, 22.06.1973. US
3950506 A1, 13.04.1976. JP 2002339082 A,
27.11.2002. JP 50027798 A, 22.03.1975.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ РАСТВОРА НИТРАТА ХРОМА (III)

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при производстве катализаторов или составов для обработки металлов. Способ получения раствора нитрата хрома (III) включает восстановление хромового ангидрида в азотнокислой среде. На первом этапе восстановление хромового ангидрида осуществляют сахаром, взятым с 10% недостатком от стехиометрического количества хромового ангидрида. Последующее восстановление остаточного хромового

ангидрида осуществляют пероксидом водорода. Сахар используют в виде раствора с концентрацией 250±5 г/л. Изобретение позволяет снизить содержания органических примесей при получении раствора нитрата хрома (III), снизить интенсивность процесса восстановления хромового ангидрида, обеспечив уменьшение образования газообразных оксидов азота. 1 з.п. ф-лы, 1 пр.

RU 2 639 782 C1

RU 2 639 782 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01G 37/00 (2006.01)
C01B 21/48 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C01G 37/00 (2006.01); *C01B 21/48* (2006.01); *C01G 1/08* (2006.01)(21)(22) Application: **2016126005, 28.06.2016**(24) Effective date for property rights:
28.06.2016Registration date:
22.12.2017

Priority:

(22) Date of filing: **28.06.2016**(45) Date of publication: **22.12.2017** Bull. № 36

Mail address:

**620000, g. Ekaterinburg, ul. Lenina, 39, a/ya 612,
Shakhovoj Galine Nikolaevne**

(72) Inventor(s):

**Gilvarg Sergej Igorevich (RU),
Zhiltsov Yuriy Alekseevich (RU),
Pivvuev Vladimir Yakovlevich (RU),
Bukov Vladimir Alekseevich (RU),
Zyryanov Evgenij Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Zakrytoe aktsionernoe obshchestvo "RUSSKIJ
KHROM 1915" (RU)**(54) **METHOD FOR PRODUCING SOLUTION OF CHROMIUM NITRATE (III)**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method for producing a solution of chromium nitrate (III) involves the reduction of chromic anhydride in a nitric acid medium. In the first step, the reduction of chromic anhydride is carried out with sugar taken with 10% deficiency from the stoichiometric amount of chromic anhydride. The subsequent reduction of the residual chromic anhydride is carried out with

hydrogen peroxide. Sugar is used as a solution with a concentration of 250 ± 5 g/l.

EFFECT: invention makes it possible to reduce the content of organic impurities in the preparation of a solution of chromium nitrate, to reduce the intensity of the reduction process of chromic anhydride, thereby reducing the formation of gaseous nitrogen oxides.

2 cl, 1 ex

RU
2 639 782
C 1

RU
2 639 782
C 1

Изобретение относится к способам получения раствора нитрата хрома (III), который может быть использован при производстве катализаторов или в составах для обработки металлов.

Известен метод получения нитратов хрома (III) путем растворения в 23 мас. % азотной кислоты хромового ангидрида с продувкой воздуха при 40-60°C. Полученный нитрат хрома (III) используют для производства катализатора (патент BG 62040, B01J 23/702, 9.01.1999).

Недостатком метода получения нитратов хрома (III) по патенту BG 62040 является высокое содержание в полученном растворе нитрата хрома (III) органических примесей - продуктов окисления азотной кислоты.

Известен метод получения нитрата хрома 3+ путем окислительно-восстановительного взаимодействия соединений хрома 6+ и азотной кислоты (патент РФ №2314870).

Недостатком метода получения нитратов хрома (III) по патенту №2314870 также является высокое содержание в полученном растворе нитрата хрома (III) органических примесей - продуктов окисления азотной кислоты.

Известен способ получения 9-водного кристаллогидрата азотнокислого хрома (авторское свидетельство СССР №169094 на изобретение) путем восстановления хромового ангидрида спиртами или перекисью водорода в азотнокислой среде с последующей кристаллизацией продукта из полученного раствора, при этом в качестве азотнокислой среды используют смесь насыщенного раствора азотнокислого хрома с 98%-ной азотной кислотой.

Недостатком способа по АС СССР №169094 является его низкая эффективность вследствие низкого выхода кристаллов $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, который не превышает 50% и большое количество образующихся маточных растворов. При этом в маточных растворах будет происходить постепенное накопление органических примесей - продуктов окисления применяемых восстановителей. При наличии в растворе нитрата хрома (III) органических примесей будет происходить их окисление нитрат-ионами, приводящее к выделению газообразных оксидов азота, что усложняет процесс хранения и транспортировку таких растворов, а также не позволяет обеспечивать технологическую безопасность персонала и окружающей среды.

Способ по АС СССР №169094 выбран в качестве наиболее близкого аналога (прототипа).

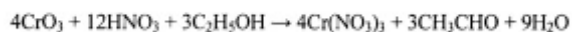
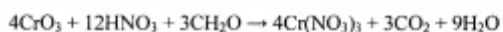
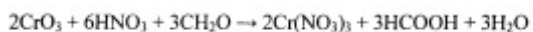
Задача, решаемая изобретением - снижение содержания органических примесей при получении раствора нитрата хрома (III).

Технический результат, достигаемый изобретением - снижение интенсивности процесса восстановления хромового ангидрида.

Заявленный технический результат достигается тем, что в способе получения раствора нитрата хрома (III) путем восстановления хромового ангидрида в азотнокислой среде, в котором в качестве восстановителя используют пероксид водорода, согласно изобретению на первом этапе восстановление хромового ангидрида осуществляют сахаром, взятым с 10%-ным недостатком от стехиометрического количества хромового ангидрида, последующее восстановление остаточного хромового ангидрида осуществляют пероксидом водорода.

Сахар целесообразно применять в виде раствора с концентрацией 250 ± 5 г/л.

Известно, что при использовании в качестве восстановителя формалина или спирта процесс восстановления (особенно в начальной стадии) происходит очень бурно, с сильным разогревом реакционной смеси, с ее разбрызгиванием в соответствии со следующими формулами протекающих химических реакций:



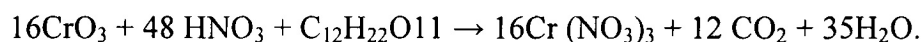
Бурный процесс восстановления обусловлен высокой реакционной способностью указанных восстановителей, поскольку после восстановления C_2O_3 начинается восстановление нитрат-иона: $2\text{HNO}_3 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NO}_2 + \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$, приводящее к выделению газообразных оксидов азота.

Для замедления реакции восстановления нитрат-иона и, соответственно, для уменьшения образования газообразных оксидов азота, необходимо обеспечить более спокойный процесс восстановления нитрата хрома (III), что в заявляемом способе обеспечивается тем, что в качестве восстановителя используют раствор сахара.

Окисление сахарозы происходит, как предполагают авторы, ступенчато, сопровождаясь постепенным разрушением углеродного каркаса через ряд промежуточных продуктов. Конечным продуктом окисления является вода и углекислый газ.

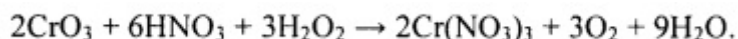
Однако, в случае избыточного количества сахара в реакционной смеси после восстановления хромового ангидрида также будет происходить восстановление нитрат-ионов до оксидов азота. Причем этот процесс может продолжаться несколько месяцев, усложняя тем самым процесс транспортировки готового раствора.

Раствор сахара берут с 10%-м недостатком от стехиометрического количества по уравнению:



На данном этапе обеспечивается 90%-е восстановление хромового ангидрида. Недостаток восстановителя (сахара) обеспечивает полное его окисление до углекислого газа и воды.

Поскольку для восстановления хромового ангидрида в заявляемом способе использовался сахар с 10%-м недостатком от стехиометрического количества, соответственно, такое количество сахара не обеспечивает полное восстановление хромового ангидрида. Поэтому далее остаточный хромовый ангидрид, не восстановленный на первом этапе, восстанавливают с использованием в качестве восстановителя раствора пероксида водорода:



На данном этапе восстановление (довосстановление) оставшегося хромового ангидрида происходит с образованием в качестве попутных продуктов реакции только воды и кислорода, не принося никаких дополнительных примесей.

В итоге, осуществление восстановления хромового ангидрида в два этапа (сначала сахаром, а затем пероксидом водорода) позволяет получить раствор нитрата хрома с минимальным содержанием органических соединений.

При использовании в качестве восстановителя сахара процесс восстановления хромового ангидрида протекает менее интенсивно, чем при использовании спиртов или формалина, что позволяет на первом этапе восстановления хромового ангидрида предотвратить протекание побочных реакций - разложение азотной кислоты и минимизировать выделение газообразных оксидов азота.

Последующее восстановление остаточного хромового ангидрида пероксидом водорода исключает привнесение в раствор нитрата хрома (III) посторонних примесей, что позволяет сохранять стабильное состояние полученного раствора нитрата хрома

(Ш).

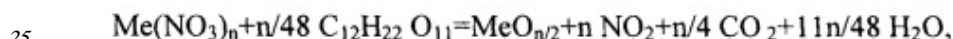
Осуществление процесса восстановления хромового ангидрида с получением раствора нитрата хрома (Ш) заявляемым способом в два этапа позволяет минимизировать содержание органических примесей в растворе нитрата хрома (Ш), не увеличивая при этом затраты на процесс. Практически полное восстановление хромового ангидрида обуславливает экологическую безопасность процесса для персонала и окружающей среды.

Заявляемый способ осуществляют согласно следующему примеру.

Для осуществления способа используют бак-реактор, снабженный механической лопастной мешалкой. Материал бака - титан или сталь, футерованная фторопластом. Поскольку процесс протекает с достаточным выделением тепла, дополнительный нагрев не требуется.

100 г хромового ангидрида растворяют в 60 см³ воды, добавляют 333 г азотной кислоты (удельный вес 1,4) и постепенно, при непрерывном перемешивании прибавляют 80 см³ раствора сахара (концентрации 250 г/дм³). Температуру реакционной массы поддерживают в интервале 55-60°C, подачу раствора сахара осуществляют в течение 4 часов. После добавления раствора сахара раствор перемешивают еще в течение 6-8 ч, после чего добавляют 11 см³ раствора пероксида водорода с концентрацией 30-35%. Получают раствор нитрата хрома, содержащий 9,0% хрома и 31,0% NO₃.

Следует отметить, что из патента РФ №2564430 известно, что при 140-150°C протекает взаимодействие нитратов металлов с сахаром с выделением NO₂, CO₂, H₂O и образованием оксидов цинка и легирующих металлов согласно реакции:



где n - валентность металла.

Образующийся продукт сжигания (при 140-150°C) представляет собой смесь оксидов металлов с примесями оксалатов и гидроксинитратов этих металлов, а также примесью углерода в количестве 5-6 мас. % в зависимости от расхода сахара. Указанный продукт используют при получении варисторной керамики. Т.е. назначение продукта взаимодействия нитрата хрома с сахаром - совершенно иное, чем в заявляемом способе, выявленные последствия такого взаимодействия также отличны от заявляемого способа.

(57) Формула изобретения

1. Способ получения раствора нитрата хрома (Ш) путем восстановления хромового ангидрида в азотнокислой среде, в котором в качестве восстановителя используют пероксид водорода, отличающийся тем, что на первом этапе восстановления хромового ангидрида осуществляют сахаром, взятым с 10% недостатком от стехиометрического количества хромового ангидрида, последующее восстановление остаточного хромового ангидрида осуществляют пероксидом водорода.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что сахар применяют в виде раствора с концентрацией 250±5 г/л.